



F1000092445B



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT 92445

3 (15) Patentti myönnetty
Patent julkaistut 10 11 1994

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

H 01M 8/14, 8/06, 4/86

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	873655
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	24.08.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	24.08.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	26.02.88
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.07.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	25.08.86 US 899878 P

(71) Hakija - Sökande

1. Institute of Gas Technology, 3424 South State Street, Chicago, Ill. 60616, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Marianowski, Leonard G., 1013 E. 153rd Street, South Holland, Ill. 60473, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kaksikammioinen anodirakenne ja menetelmä sen käyttämiseksi
Anodkonstruktion med två avdelningar och förfarande för dess användning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 1796016 (H 01M 27/04), US A 3359134 (136-86), US A 3592941 (H 01M 27/06),
US A 4365007 (H 01M 8/18)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kaksikammioinen anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa, joka käsittää elektrolyyttille huokoisen metallisen levyrakenteen (14a), jonka toinen pinta on sovitettu kosketukseen elektrolyytin (13) kanssa ja vastakkaisella puolella on useita ripoja (14b) jotka ulkonevat tästä, vetyioneille huokoisen ja molekylaariselle vedylle sekä elektrolyyttille ei-huokoisen metallikalvon (15), jonka toinen pinta on kosketuksessa ripojen (14b) päiden kanssa, anodin reaktiokaasukammion (22) määrittämiseksi välilleen, ja aallotetun metallisen kollektorin (16), jossa on useita huippuja ja jonka huippujen toinen pinta on kosketuksessa metallikalvon (15) vastakkaisen puolen kanssa, anodin polttokaasukammion (21) määrittämiseksi välilleen. Keksinnön mukainen kaksikammioinen anodirakenne aikaansaa elektrolyytin (13) ja polttoaineen (21) erotuksen, jolloin mahdollistetaan sisäinen kennojen reformointi hiilivetyjä sisältävillä polttoaineilla myrkyttämättä reformoivaa katalyyttiä, joka aikaansaa paremman kennon stabiilisuuden johtuen korroosion sekä elektrolyytti- ja elektrodihäviöiden pienentymisestä.

Kaksikammioinen anodirakenne ja menetelmä sen käyttämiseksi

5 Keksinnön kohteena on kaksikammioinen anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa. Keksinnön mukainen anodi erottaa sulan karbonaattielektrolyytin kontaminoiduista polttokaasuista ja erottaa sisäisen reformoivan katalyytin sulasta karbonaattielektrolyytistä.

10 Sulan karbonaatin polttokennot käsittävät yleensä katodin ja anodin kollektoreineen ja elektrolyyttilaatan, joka on kosketuksessa kumpaankin elektrodiin. Polttokennon toimintaolosuhteissa, lämpötila-alueella 500 °C, elektrolyyttilaatta kokonaisuudessaan, karbonaatti ja inertti kantaja muodostaa kaksifaasisen rakenteen, jossa on nestemäinen karbonaatti ja kiinteä inertti kantaja. Tämän-
15 tyyppiset elektrolyyttikalvot tunnetaan nimillä "matriisi" tai "tahnaelektrolyytti". Elektrolyytti on suorassa kosketuksessa elektrodeihin samalla tavalla kuin polttoaine anodin puolella ja hapetin katodin puolella. Tunnetun tekniikan mukaiset karbonaattipolttokennoanodit ovat yleensä
20 huokoisia sintrattuja metallirakenteita, joissa sula karbonaattielektrolyytti kulkee huokosiin toiselta puolelta ja polttoaine kulkee huokosiin vierekkäisestä polttoainekammioista toisella puolella. Tiedetään, että polttokennon suoritushäviöt aiheutuvat elektrolyytin kontaminoinnista
25 sulfidien ja kloridien kanssa, jotka saattavat olla läsnä epäpuhtaissa polttokaasuissa, ja jotka saattavat olla peräisin luonnossa esiintyvien orgaanisten hiilipitoisten aineiden, kuten hiilen, kaasuuntumisesta. Katso esimerkiksi
30 julkaisu "Effects of H₂ S on Molten Carbonate Fuel Cells", Robert J. Remick, Final Report, U.S. Department of Energy Contract DE-AC21-83MC20212; DOE/MC/20212-2039 (DE 86010431) May 1986. Käytettäessä kaasuuntumistuotteita polttoaineena on toivottavaa reformoida tuotteet siten,
35 että polttoaineen vetypitoisuus lisääntyy sisäisen refor-

moinnin avulla polttokennon sisällä. Kuitenkin tavanomaiset reformoivat katalyytit ovat tunnetusti sulan karbonaattielektrolyytin myrkyttämiä johtuen aktiivisista keskuksista, joita peittää karbonaattikalvo. Katso julkaisu

5 "Development of Internal Reforming Catalysts for the Direct Fuel Cell", Michael Tarjanyi, Lawrence Paetsch, Randolph Bernard, Hossein Ghezal-Ayagh, 1985 Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona, May 19-22, 1985, s. 177-181. Muut tunnetut ongelmat, jotka aiheuttavat virheitä sulan karbonaatin polttokennojen pitkäaikaisessa toiminnassa sisältävät myös huokoisen anodirakenteen muodonmuutoksen, anodi-

10 puolen laitteiston, kuten kollektorin, erotuslevyn ja vastaavan korroosion sulan karbonaattielektrolyytin kanssa ja täten elektrolyytin häviöitä, kaasun siirtymisen huokoisen anodin yli, ja elektrolyyttihäviöitä anodin ja katodin

15 liukenemisen takia. On monella tavalla yritetty ratkaista nämä ongelmat polttokennon pitkäaikaisen stabiliteetin ja toiminnan varmistamiseksi.

Patenttijulkaisussa US-3 592 941 on esitetty sulan

20 karbonaatin elektrolyyttipolttokenno, jossa on huokoinen katodi, jonka sulakarbonaattielektrolyytti erottaa jalometallisesta kalvoanodista. Jalometallinen kalvoanodi on huokoinen ainoastaan vedylle ja erottaa anodin polttoainekammion elektrolyytistä. Patenttijulkaisussa US-3 592 941

25 on esitetty ainoastaan yksi ainoa anodikammio ja ainoastaan yksi metallikalvoanodirakenne. Patenttijulkaisussa US-4 404 267 on esitetty anodiyhdistelmä sulan karbonaatin polttokennoja varten, jossa kuparilla päällystetyt keraamiset hiukkaset päällystetään huokoisen anodin pinnalle

30 kuplapainesulun muodostamiseksi elektrolyyttilaatan viereen, jotka huokokset ovat olennaisesti pienemmät kuin anodin huokokset ja kooltaan sellaiset, että ne täyttyvät elektrolyytillä. Patenttijulkaisussa US-4 448 857 on esitetty samantyyppinen huokoinen rakenne, joka soveltuu katodiyhdistelmää varten. Patenttijulkaisussa US-4 507 262

35

on esitetty huokoinen sintrattu kuparinen aihiolevy, joka on sovitettu huokoisen anodin pintaan, ja jossa huokokset on täytetty metallioksidilla käyttäen metallo-orgaanista prekursoria kuplapainesulun aikaansaamiseksi. Patenttijulkaisussa US-3 508 969 on esitetty galvaaninen kenno, jossa on metallikalvopinta huokoisen polttoaine-elektrodin päällä, joka estää elektrolyyttiä tulemasta kosketukseen elektrodin kanssa lämmityksen yhteydessä kennon toimintalämpötilaan, jota seuraa metallikalvon kulutus kennon toimintalämpötilassa. Patenttijulkaisussa US-2 901 524 on esitetty anodin reaktiotuotteiden siirtyminen katodille vievään virtaan polttoainekennon ulkopuolella.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on aikaansaada kaksikammioinen anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa ja joka aikaansaa polttokennon pitkäaikaisen toiminnan ja stabiliteetin.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on edelleen aikaansaada kaksikammioinen anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa ja joka mahdollistaa polttoaineiden käytön, jotka on kontaminoitu sulfidilla ja kloridilla kuten polttoaineet, jotka on saatu luonnossa esiintyvien orgaanisten hiilipitoisten aineiden kaasuuntumisesta.

Edelleen on esillä olevan keksinnön tarkoituksena aikaansaada anodirakenne sulan karbonaatin polttokennoja varten, joissa voidaan käyttää reformoivia katalyyttejä sisäisesti myrkyttämättä katalyyttiä karbonaattielektrolyytillä.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on edelleen aikaansaada anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa ja joka pienentää anodirakenteen muodonmuutoksen.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on edelleen aikaansaada anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa ja joka pienentää anodilaitteiston korroo-

siota, kuten metallisen kollektorin ja kennon kotelorakenteen korroosiota.

5 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on edelleen aikaansaada anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa, jossa anodireaktion tuotteet voidaan vi-
dä katodikammion tulokohtaan kennon sisällä.

10 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on edelleen aikaansaada anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa, jossa on pienemmät elektrolyyttihäviöt ja täten pienempi katodin liukeneminen.

15 Keksinnön mukaiselle kaksikammioiselle anodirakenteelle, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa, on tunnusomaista, että anodi käsittää elektrolyyttille huokoisen metallisen levyrakenteen, jonka toinen pinta on so-
vitettu kosketukseen elektrolyytin kanssa ja vastakkaisella puolella on useita ripoja, jotka ulkonevat tästä; vetyioneille huokoisen ja molekylaariselle vedylle sekä elektrolyyttille ei-huokoisen metallikalvon, jonka toinen pinta on kosketuksessa ripojen päiden kanssa, joka vastakkainen
20 pinta ja huokoisen metallisen levyrakenteen rivat ja metallikalvon toinen pinta määrittävät anodin reaktiokaasukammion; ja aallotetun metallisen kollektorin, jossa on useita huippuja ja jonka huippujen toinen pinta on kosketuksessa metallikalvon vastakkaisen puolen kanssa, joka
25 aallotetun metallisen kollektorin pinta ja metallikalvon vastakkainen pinta muodostavat anodin polttokaasukammion.

Täten anodirakenteessa reaktiokaasukammio on erotettu polttoainekammioista vetyioneille huokoisen metallikalvon kautta. Käyttäen tätä rakennetta vetypolttoaineen
30 ollessa kontaminoitu aineilla, jotka ovat haitallisia sähkökemiallisille reaktioille tai sulalle karbonaattielektrolyyttille, nämä pidetään erotetussa suhteessa toisiinsa vetyioneille huokoisen metallikalvon kautta. Tämä mahdollistaa vetyä sisältävän polttoaineen suoran käytön, kuten
35 luonnollisen kaasun tai polttoaineen, joka on saatu luon-

nossa esiintyvien orgaanisten hiilipitoisten aineiden, kuten hiilen, kaasuuntumisen kautta ja joka lisäksi sisältää vahingollisia aineita, kuten sulfideja ja klorideja, käytön. Keksinnön mukainen anodirakenne aikaansaa edelleen tällaisten polttoaineiden sisäisen reformoinnin, joka on käytännöllinen, koska reformoiva katalyytti voidaan sijoittaa polttokaasukammioon ja pitää erillään sulasta karbonaattielektrolyytistä, jolloin estetään reformoivien katalyyttien myrkytys sulalla karbonaattielektrolyytillä.

5

10 Keksinnön mukainen kaksikammioinen anodirakenne estää myös anodipuolen laitteiston kosketuksen, kuten kollektorin ja kennon kotelon kosketuksen sulaan karbonaattielektrolyyttiin, jolloin olennaisesti vähennetään anodipuolen laitteiston korroosiota. Tämä korroosion estäminen tai vähentäminen anodipuolen laitteistossa parantaa edelleen elektrolyyttikäsittelyn vähentämällä tai eliminoimalla haihtumista anodin ja korroosioalueiden kautta karbonaattihäviöiden mekanismina. Tämän keksinnön mukainen sulan karbonaatin polttokennoanodin kaksikammioinen anodirakenne, aikaansaa suuremmat hiilidioksidipitoisuudet katodin alueella sekä kulkemalla elektrolyytin läpi katodille että kulkemalla anodin reaktiokaasukammioista hapetinkammioon, joka vähentää katodin liukenemistä sekä myös elektrolyytin haihtumista. Esillä olevan keksinnön mukaisessa kaksikammioisessa anodirakenteessa, jossa on sulan karbonaatin polttokennoanodi, ei-huokoista ainetta oleva metallikalvo toimii sulkuna kaasun siirtymiselle ja mahdollistaa sen, että polttokenno toimii olennaisin paine-eroin kennon yli.

15

20

25

30

35

Esillä olevan keksinnön mukainen kaksikammioinen anodi muuttaa tavanomaista sulan karbonaattielektrolyytin polttokennon toimintaa. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä polttokennon toimintaa varten sovitetaan vetyä sisältävää polttoainetta polttoainekammioon, joka polttoainekammio on erotettu anodin reaktiokaasukammioista vetyioneille huokoisella ja molekylaarisella vedylle sekä

elektrolyytille ei-huokoisella metallikalvolla; dissosioi-
daan vety ioniseksi vedyksi; viedään ioninen vety metalli-
kalvon läpi anodin reaktiokaasukammioon, joka sisältää
5 huokoisen metallisen anodirakenteen sulan karbonaatti-
elektrolyytin vieressä saatetaan huokoisessa anodiraken-
teessa ioninen vety reagoimaan karbonaatti-ionien kanssa
jolloin saadaan vettä, hiilidioksidia ja elektroneja; vie-
dään tuotettu vesi, hiilidioksidi ja kaksi elektronia hu-
koiseen metalliseen katodirakenteeseen sulan karbonaatti-
10 elektrolyytin vastakkaisella puolella; syötetään happea
hapetinkammioon, joka käsittää huokoisen katodirakenteen;
saatetaan huokoisessa katodirakenteessa hiilidioksidi,
happi ja elektronit reagoimaan siten, että saadaan karbo-
naatti-ioneja, jotka kulkevat katodille ja poistetaan vesi
15 hapetinkammiosta.

Tämä aikaansaadaan keksinnön mukaisesti järjeste-
lyllä, joka selviää alla olevasta selostuksesta, jossa
esitetään keksinnön edullinen suoritusmuoto viittaamalla
oheisiin piirustuksiin, joissa:

20 kuvio 1 esittää kaaviomaisesti polttokennon sähkö-
kemiallisia reaktioita, joka kenno käyttää esillä olevan
keksinnön mukaista kaksikammioista anodia, ja

25 kuvio 2 on kaaviomainen halkileikkaus polttokenno-
yksiköstä, joka on esillä olevan keksinnön mukaisen kaksi-
kammioisen anodirakenteen eräs suoritusmuoto.

Tavanomaisessa sulan karbonaatin polttokennoanodis-
sa on huokoista metallia oleva anodi, joka yleensä sisäl-
tää nikkeli- tai nikkeli-kromilejeeringin ja jonka toinen
sivu on kosketuksessa sulan karbonaatin elektrolyyttimat-
30 riisiin, ja toinen sivu on altistettu polttoainekaasuvir-
taukselle. Tavanomaisen anodin huokoset on osittain täy-
tetty nestemäisellä elektrolyytillä ja sähkökemialliset
reaktiot esiintyvät kolmifaasisen kiinteä (anodimetalli)-
neste (karbonaattielektrolyytti)-kaasu (vetypolttaine)
35 rajapinnan keskuksissa. Tavanomaisen polttoainekennoanodin

anodireaktion hiilidioksidi ja vesituotteet diffusoituvat takaisin kolmifaasisista reaktiokeskuksista polttoainekaasukammioon. Karbonaatti-ioneja syötetään anodireaktiokeskuksiin ionisen siirtymän kautta elektrolyytin läpi polttoainekennon katodipuolelta, jossa ne generoidaan hapen ja hiilidioksidin välisen sähkökemiallisen reaktion avulla. Tavanomaisessa polttokennossa on välttämätöntä tarvittavan hiilidioksidin aikaansaamiseksi ottaa talteen hiilidioksidi kulutetuista polttoainekaasuista, jotka poistuvat anodipoistosta sekä syöttää talteenotettu hiilidioksidi katodikammioon.

Tämän keksinnön mukainen kaksikammioinen anodirakenne modifioi anodin sähkökemialliset reaktiomekanismit yllä selostetusta tavanomaisesta sähkökemiallisesta järjestelmästä. Viittaamalla hyvin kaaviomaiseen kuvioon 1 todetaan, että esitetty kaksikammioinen anodirakenne käsittää polttoainekammion 21, jota erottaa metallikalvo 15, joka on huokoinen vetyioneille ja ei-huokoinen molekyyliselle vedylle ja elektrolyyttille, reaktiokaasukammioista 20 22, joka erotetaan elektrolyytistä 13 elektrolyyttille huokoisella sintratulla metallisella levyrakenteella 14. Polttoainekammioista 21 molekyylinen vetypolttoaine adsorboituu ja dissosioituu kuivalle ja katalyyttiselle nikkelirakenteelle, joka muodostaa ionisen vedyn, joka diffundoituu vetyioneille huokoisen kiinteän kalvon 15 kautta reaktiokaasukammioon 22. Anodin sähkökemialliset reaktiot esiintyvät kolmifaasisissa keskuksissa huokoisessa anodirakenteessa 14, jossa ioninen vety reagoi karbonaatti-ionien kanssa ja muodostaa vettä ja hiilidioksidia ja vapauttaa kaksi elektronia. Muodostunut vesihöyry ja hiilidioksidi kulkee reaktiokaasukammioon 22, eikä pysty kulkemaan kiinteän kalvon 15 läpi, joka kalvo on huokoinen vetyioneille, eikä pysty diffuntoitumaan elektrolyytin 13 kautta katodille 11 katodin sähkökemiallisten reaktioiden tukemiseksi. Täten muodostetun vesihöyryn ja hiilidioksi-

din sekoittuminen polttokaasuun eliminoituu täysin ja hiilidioksidi on katodin sähkökemiallisen reaktion käytettävissä joko diffuusion kautta elektrolyytin läpi tai suoran siirtymän kautta reaktiokaasukammioista 22.

5 Teoreettisesti voi sulan karbonaatin polttokenno, jossa on esillä olevan keksinnön mukainen anodi, toimia vedyllä ja hapella ainoana syötettyinä kaasuina ja siten, että vesi ja tuotettu sähkö ovat ainoat tuotteet, jotka poistetaan kennosta. Polttoainekammioon syötetään tällöin
10 puhdasta vetyä, joka dissosioituu ja diffundoituu vetyioneille huokoisen kiinteän kalvon läpi ja reagoi karbonaatti-ionien kanssa ja tuottaa vesihöyryä ja CO₂. Vesihöyry ja CO₂ diffundoituvat huokoisen elektrolyyttimatriisin läpi katodille, jossa CO₂ reagoi happi-ionien kanssa, jotka on
15 generoitu katodilla sähkökemiallisesti karbonaatti-ionien reformoimiseksi, joka tuotettu vesihöyry diffundoituu katodirakenteen läpi hapetinkammioon 20. Hapetinkammioon on syötettävä ainoastaan happea ja tarvittava hiilidioksidi hiilidioksidipitoisuuden ylläpitämiseksi katodilla katodin
20 minimipolarointitason ylläpitämiseksi, joka hiilidioksidi katodin sähkökemialla varten syötetään diffuusion avulla anodilta elektrolyyttimatriisin yli. Anodireaktiossa tuotettu vesihöyry diffundoituisi katodirakenteen läpi hapetinkammioon, jolloin on välttämätöntä ainoastaan poistaa
25 vesihöyry hapetinkammiosta kasaantumisen estämiseksi. Tämä voidaan yksinkertaisesti aikaansaada kierrättämällä hapetinkammioiden poistotuotteet katodin lämpövaihtimen läpi veden kondensoimiseksi kaasun purkamiseksi ja uudelleenkierrättämiseksi katodikammioon mahdollisesti lisäämällä
30 happea ja hiilidioksidia tarvittaessa. Kennon toiminnan suuntaaminen kohti tällaista teoreettista toimintaa voidaan aikaansaada käyttäen keksinnön mukaista kennoa, koska kennon anodipuolta voidaan käyttää korkeammalla paineella kuin katodipuolta, jolloin paine aikaansaa toivotut olo-
35 suhteet. Keksinnön mukainen anodirakenne mahdollistaa myös

sisäisen kennon kierrättämisen anodin reaktiokaasukammios-
ta katodin hapetinkammioon tuloksena olevan veden ja hii-
lidioksidin täydellisemmän siirtymisen aikaansaamiseksi.

Kuviossa 2 on esitetty esillä olevan keksinnön mu-
5 kaisen kaksikammioisen anodin suoritusmuoto sulan karbo-
naatin polttoainekennon kennoyksikössä. Kennoyksikkö 10 on
esitetty ja siinä nähdään katodi 11, sula karbonaatti-
elektrolyytti 13 ja kaksikammioinen anodi 14. Katodi 11
käsittää huokoisen metallioksidikatodin 11, jossa on aal-
10 lotettu kollektori 16, joka muodostaa katodin hapetinkam-
miot 20 puolelle, joka on elektrolyyttille 13 vastakkainen.
Anodi 14 käsittää elektrolyyttille huokoisen sintratu-
metallisen levyrakenteen 14a, jossa on rivat 14b, jotka ul-
konevat tästä, vetyioneille ei-huokoisen ja molekyyliselle
15 vedylle ja elektrolyyttille huokoisen metallikalvon 15,
jonka toinen pinta on kosketuksessa ripojen 14b päiden
kanssa, muodostaen anodin reaktiokaasukammiot 22, ja aal-
lotetun metallisen kollektorin 16, jonka metallisten aal-
lotuksien huippujen toinen pinta on kosketuksessa metalli-
20 kalvoon 15 ja määrittää välilleen polttoainekammiot 21.
Kuvion 2 kennoyksikön muoto on erityisen sopiva pinottuja
kennoja varten, joissa kollektori 16 myös toimii kennon
erottimena ja sisäisenä sähköjohtimena elektronien johta-
miseksi anodilta katodille.

25 Keksinnön mukainen kaksikammioinen anodi voidaan
valmistaa huokoisesta metallisesta anodirakenteesta 14,
joka käsittää huokoista metallista sintrattua ainetta ole-
van litteän levyosan 14a, joka aikaansaa suuren pinta-alan
ja ulkonevat rivat 14b. Sopivat metalliset elektrodiraken-
30 teet on esitetty julkaisussa US-4 247 604. Yleisesti hu-
koiset metallianodit ovat periaatteessa nikkeliä, rautaa
tai kobolttia, joihin on lisätty stabiloivia aineita. Mitä
tahansa sopivaa huokoista, stabiilia ja katalyyttistä ai-
netta anodireaktiota varten voidaan käyttää keksinnön mu-
35 kaisen anodin huokoista osaa varten. Vaikkakin on esitet-

ty, että ulkonevat rivat 14b ovat samaa rakennetta kuin huokoinen metallinen litteä levyanodin osa 14a, ei ole välttämätöntä, että nämä rivat ovat huokoista rakennetta. Rivat voivat olla ei-huokoista metallista ainetta yhdistettynä elektrolyytille huokoiseen sintrattuun metallilevyrakenteeseen 14a. Määritteellä "ripa" tarkoitetaan mitä tahansa ulkonemaa huokoisesta litteästä levyanodiosasta 14a, joka yhdessä kiinteän metallifolion 15 kanssa muodostaa anodin reaktiokaasukammiot 22, jotka sijaitsevat huokoinen metallisen levyrakenteen 14a pinnan vieressä vastapäätä elektrolyyttiä 13. Vetyioneille huokoinen kiinteä metallikalvo voi olla mitä tahansa metallia, joka ei vaikuta anodireaktioihin ja aikaansaa riittävän vetyionidiffuusion kalvon läpi. Sopivat metallit ovat palladium, nikkeli, koboltti, rauta, ruteeni, rodium, osmium, iridium, platina, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, kupari, hopea ja kulta, ja näiden lejeeringit, erityisesti palladium, kupari, nikkeli ja palladiumhopealejeeringit. Kuparin, nikkelin ja näiden seosten kalvot ovat erityisen suositeltavia johtuen näiden suuresta sähkönjohtavuudesta, suuresta mekaanisesta stabiliteetista ja edullisesta hinnasta. Kalvot ovat edullisesti paksuudeltaan noin 2,5 μm - noin 25 μm , jonka alarajan rajoittaa vaatimus, että aikaansaadaan rei'istä vapaa kalvo. Edullisesti kalvot ovat ohuempia kuin 13 μm . Voidaan käyttää mekaanista tukea, kuten inerttiä huokoista kantajaa, joka on rei'itettyä metallia, laajennettua metallia tai johtavaa huokoista keraamista ainetta, mahdollistamaan ohuempien kalvojen käytön suuremman vetydiffuusion aikaansaamiseksi kiinteän metallikalvon läpi. On todettu, että kiinteät metallikalvot aikaansaavat riittävän vetyionidiffuusion kestämään virtatiheyksiä, jotka ylittävät noin 160 mA/cm². Kollektorilevy 16 voi olla muodoltaan patenttijulkaisussa US-4 579 788 esitetynlainen ja käytettäessä pinotuissa kennoissa se voi myös toimia bimetallisena ero-

tinlevynä, kuten on selostettu mainitussa patentissa. Termillä "aallotettu" metallinen kollektori tarkoitetaan mitä tahansa muotoa, jossa on harjanteet, jotka ulottuvat tavalla, joka aikaansaa sähkökosketuksen kiinteään kalvoon
5 15 ja/tai huokoiseen anodirakenteeseen 14 ja yhdessä kiinteään kalvon 15 kanssa muodostaa polttoainekammiot 21.

Sula karbonaattielektrolyytti 13 voi olla mitä tahansa sopivaa sulaa karbonaattielektrolyyttiä, jota käytetään polttoainekennoissa, kuten litiumin, kaliumin ja natriumin alkalimetallikarbonaatit ja näiden kaksiarvoiset tai kolmiarvoiset karbonaatit, kuten on esitetty patenttijulkaisussa US-4 079 171. Elektrolyytti voi olla vahvistettu tunnetulla tavalla. Katodirakenne 12 sisältää alalla tunnetut soveltuvat huokoiset metallioksidikatodit 11,
10 yleensä nikkelin, litiumin, raudan ja litiummangnaatin, sulan karbonaattielektrolyytin 13 ja hapetinkammion 20 välissä, jonka määrittää huokoinen metallioksidikatodi 11 ja kollektori 16.

Keksinnön mukaisessa kaksikammioisen sulan karbonaatin polttoainekennon anodin eräässä suoritusmuodossa sisältyy hiilivetyä reformoivaa katalyyttiä polttoainekammioihin 21 polttokennon sisällä olevan hiilivetypolttaineen reformoimiseksi. Sisäinen höyryreformointi voidaan edullisesti suorittaa paikalla anodin polttoainekammioissa
20 21 sovittamalla kantajakatalyytteja kammioihin, kuten kerrostamalla kollektoriseinämien sisäpinta. Keksinnön mukaisen anodin reformoiva katalyytti erotetaan sulasta karbonaattielektrolyytistä kiinteällä metallikalvolla 15 ja täten ei reformoivan katalyytin karbonaattimyrkytys ole
25 mikään ongelma. Voidaan käyttää tavanomaisia reformoivia katalyyttejä, kuten kantajanikkeliä, ellei siihen ole haitallisesti vaikuttanut kontaminoitu polttokaasu. Samalla tavalla polttokaasu, joka syötetään polttoainekammioihin 21 erotetaan karbonaattielektrolyytistä, joka estää elekt-
30 rolyytin saastumisen sulfideilla ja klorideilla, jotka
35

saattavat joutua polttoainevirtaukseen. Täten tällaisten saasteiden pitoisuuden määrän polttokaasussa rajoittaa ainoastaan käytetyn reformoivan katalyytin myrkytys. Jotta voitaisiin käyttää suoraan luonnollista kaasua ja luonnossa esiintyvien orgaanisten hiilipitoisten aineiden kaa-
5 suuntumistuotteita, voidaan käyttää reformoivia katalyyttejä, jotka kestävät rikkiä. Keksinnön mukainen kaksikammioinen sulan karbonaatin polttoainekennoanodi voi käyttää keskinkertaisen energian omaavaa polttoainetta, joka saa-
10 daan luonnossa esiintyvistä orgaanisista hiilipitoisista aineista pitkiä toiminta-aikoja jolloin kaasun sulfidi- ja kloridikontaminoinnin puhdistus kaasusta rajoittuu ainoastaan reformoivan katalyytin toleranssiin käytettäessä sisäistä reformointia.

15 Kuten esitetään kuviossa 2, käytettäessä keksinnön mukaista kaksikammioista anodia on käytännöllistä siirtää hiilidioksidi ja vesi, joka jää yli anodin reaktiokaasukammioista 22 yksinkertaisesti poistamalla kaasu näiden kammioiden avoimista päistä katodin hapetinkammioon 20,
20 kuten on esitetty sisäisellä putkella 25. Koska kiinteä kalvo 15 toimii kaasusulkuna, voidaan anodikammioihin kohdistaa suurempi paine kuin katodin hapetinkammioihin polttokaasujen ja hapetinkaasujen siirtymisen vähentämiseksi.

Esitetyn tyyppisessä käytännön toimivassa kennossa,
25 jossa käytetään ilmaa hapettimena ja epäpuhdasta vetyä polttoaineena on toivottavaa, että sekä polttokammion että hapetinkammion poistokaasut poistavat kaasut, jotka eivät ole reagoineet.

30 Vaikka yllä on selostettu keksinnön edullista suoritusmuotoa viitaten tiettyyn suoritusmuotoon esimerkin muodossa, on ilmeistä alan ammattimiehille, että keksintöä voidaan soveltaa moniin muihin suoritusmuotoihin ja että tiettyjä yksityiskohtia voidaan muuttaa huomattavasti poikkeamatta keksinnön puitteista.

Patenttivaatimukset

1. Kaksikammioinen anodirakenne, jota käytetään sulan karbonaatin polttokennoissa, t u n n e t t u siitä, että anodi käsittää: elektrolyytille huokoisen metallisen levyrakenteen (14; 14a), jonka toinen pinta on sovitettu kosketukseen elektrolyytin (13) kanssa ja vastakkaisella puolella on useita ripoja (14b), jotka ulkonevat tästä; vetyioneille huokoisen ja molekylaariselle vedylle sekä elektrolyytille ei-huokoisen metallikalvon (15), jonka toinen pinta on kosketuksessa ripojen (14b) päiden kanssa, joka vastakkainen pinta ja huokoisen metallisen levyrakenteen (14; 14a) rivat (14b) ja metallikalvon (15) toinen pinta määrittävät anodin reaktiokaasukammion (22); ja aallotetun metallisen kollektorin (16), jossa on useita huippuja ja jonka huippujen toinen pinta on kosketuksessa metallikalvon (15) vastakkaisen puolen kanssa, joka aallotetun metallisen kollektorin (16) pinta ja metallikalvon (15) vastakkainen pinta muodostavat anodin polttokaasukammion (21).
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaksikammioinen anodirakenne, t u n n e t t u siitä, että metallikalvo (15) on noin 2,5 μm - 25 μm paksu.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaksikammioinen anodirakenne, t u n n e t t u siitä, että metallikalvo (15) on ohuempi kuin 13 μm .
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaksikammioinen anodirakenne, t u n n e t t u siitä, että metallikalvo (15) valitaan ryhmästä, joka muodostuu kuparista, nikkeleistä sekä näiden seoksista.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaksikammioinen anodirakenne, t u n n e t t u siitä, että pidetään hiilivetyä reformoivaa katalyyttiä anodin polttokaasukammiossa (21).
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaksikammioinen anodirakenne, t u n n e t t u siitä, että anodin reaktio-

kaasukammio (22) lisäksi käsittää johdinelimet (25), jotka on yhteydessä katodin hapetinkammion (20) kanssa.

5 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaksikammioinen anodirakenne, t u n n e t t u siitä, että aallotetun metallisen kollektorin (16) huiput ovat kosketuksessa metallikalvon (15) kanssa vastapäätä ripojen (14b) päitä, jotka ovat kosketuksessa metallikalvon (15) kanssa.

10 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kaksikammioinen anodirakenne, t u n n e t t u siitä, että useita anodin reaktiokaasukammioita (22) ja anodin polttokaasukammioita (21) on sovitettu vierekkäin.

15 9. Menetelmä sulan karbonaattielektrolyytin polttokennon toimintaa varten, t u n n e t t u siitä, että sovitetaan vetyä sisältävää polttoainetta polttoainekammioon (21), joka polttoainekammio (21) on erotettu anodin reaktiokaasukammioista (22) vetyioneille huokoisella ja molekyulaariselle vedylle sekä elektrolyyttille ei-huokoisella metallikalvolla (15); dissosioidaan vety ioniseksi vedyksi; viedään ioninen vety metallikalvon (15) läpi anodin reaktiokaasukammioon (22), joka sisältää huokoisen metallisen anodirakenteen (14) sulan karbonaattielektrolyytin (13) vieressä; saatetaan huokoisessa anodirakenteessa (14) ioninen vety reagoimaan karbonaatti-ionien kanssa, jolloin saadaan vettä, hiilidioksidia sekä elektroneja; viedään 25 tuotettu vesi, hiilidioksidi ja kaksi elektronia huokoiseen metalliseen katodirakenteeseen (11) sulan karbonaattielektrolyytin (13) vastakkaisella puolella; syötetään hapetta hapetinkammioon (20), joka käsittää huokoisen katodirakenteen (11); saatetaan huokoisessa katodirakenteessa 30 (11) hiilidoksidi, happi ja elektronit reagoimaan siten, että saadaan karbonaatti-ioneja, jotka kulkevat katodille (11); ja poistetaan vesi hapetinkammioista (20).

35 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi käsittää lisäaskeleen, jossa katalyyttisesti reformoidaan ainakin osa polttoaineeseen sisältyvästä hiilivedystä vedyksi hiili-

vedyn reformointikatalyytin ollessa läsnä polttoainekammiossa (21).

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hiilidioksidi viedään johdin-
5 elimien (25) kautta anodin reaktiokaasukammioista (22) hapetinkammioon (20).

Patentkrav

1. Anodkonstruktion med två avdelningar för användning i en smältkarbonatbränslecell, k ä n n e t e c k -
5 n a d därav, att anoden omfattar: en porös metallisk skivkonstruktion (14; 14a) för elektrolyten, vars ena yta är anbringad i kontakt med elektrolyten (13) och den motsatta ytan har flera ribbor (14b), vilka är riktade utåt; en för vätejoner porös och för molekyllärt väte och elektrolyten
10 icke porös metallfolie (15), vars ena sida är i kontakt med ändorna av ribborna (14b), varvid den motsatta ytan och ribborna (14b) på den porösa metallkonstruktionen (14; 14a) och metallfoliens (15) andra yta definierar anodreaktionsgaskammaren (22); och en korrugerad metallisk kollektor
15 (16), som har flera toppar och topparnas andra yta är i kontakt med metallfoliens (15) motsatta sida, varvid ytan hos den korrugerade metalliska kollektorn (16) och metallfoliens (15) andra yta bildar anodförbränningsgaskammaren (21).

20 2. Anodkonstruktion med två avdelningar enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallfolien (15) är ca 2,5 μm - 25 μm tjock.

3. Anodkonstruktion med två avdelningar, enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallfolien (15) är tunnare än 13 μm .
25

4. Anodkonstruktion med två avdelningar, enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallfolien (15) väljs ur en grupp, bestående av koppar, nickel och blandningar av dessa.

30 5. Anodkonstruktion med två avdelningar, enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att en kolvätereformerande katalyt finnes i anodförbränningsgaskammaren (21).

35 6. Anodkonstruktion med två avdelningar, enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att anodreaktionsgaskammaren (22) dessutom omfattar ledningselement

(25), vilka är i förbindelse med katodoxidationskammaren (20).

5 7. Anodkonstruktion med två avdelningar, enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att topparna hos den korrugerade metalliska kollektorn (16), är i kontakt med metallfolien (15) mittemot ändorna hos ribborna (14b), vilka är i kontakt med metallfolien (15).

10 8. Anodkonstruktion med två avdelningar, enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att flera anodreaktionsgaskammare (22) och anodförbränningsgaskammare (21) har anbringats parallelt.

15 9. Förfarande för drift av en smältkarbonat elektrolytbränslecell, k ä n n e t e c k n a d därav, att vätehaltigt bränsle inledes i bränslekammaren (21), vilken
20 bränslekammare (21) är separerad från anodreaktionsgaskammaren (22) med en för vätejoner porös och för molekyllärt väte och elektrolyten icke porös metallfolie (15); vätet dissocieras till jonformat väte; det jonformade vätet ledes genom metallfolien (15) till anodreaktionsgaskammaren (22), som innehåller en porös metallisk anodkonstruktion (14) bredvid den smälta karbonat elektrolyten (13); det i den porösa anodkonstruktionen (14) varande jonformade vätet bringas att reagera med karbonatjoner, varvid vatten, koldioxid och elektroner erhålles; det producerade vattnet, koldioxiden och två elektroner ledes till den porösa
25 metalliska katodkonstruktionen (11) på andra sidan den smälta karbonat elektrolyten (13); syre inmatas i oxidationskammaren (20), som omfattar en porös katodkonstruktion (11); i den porösa katodkonstruktionen (11) bringas
30 koldioxid, syre och elektroner att reagera sålunda, att man erhåller karbonatjoner, vilka vandrar till katoden (11); och vattnet avlägsnas från oxidationskammaren (20).

35 10. Förfarande enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att det dessutom omfattar ett ytterligare steg varvid katalytiskt reformeras åtminstone en del av det i bränslet inbegående kolvätet till väte i när-

varo av en kolvättereformerande katalyt i förbränningsgaskammaren (21).

11. Förfarande enligt patentkrav 9, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att koldioxiden inledes genom led-
ningselementen (25) från anodreaktionsgaskammaren (22)
5 till oxidationkammaren (20).

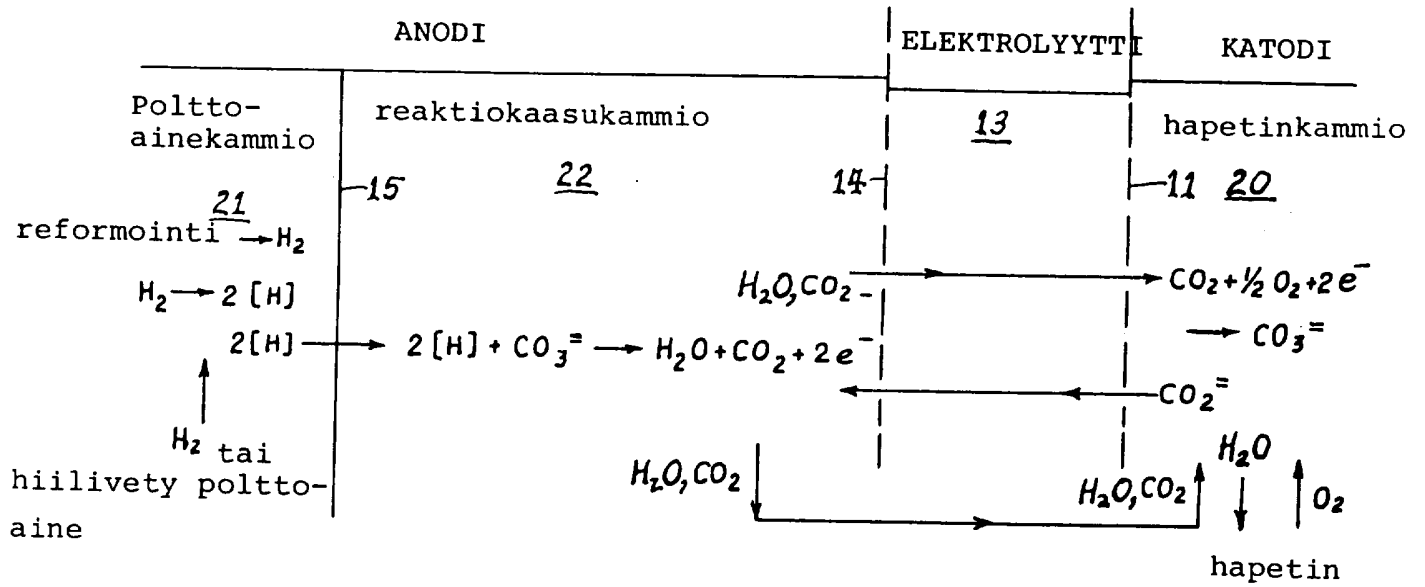


Fig. 1.

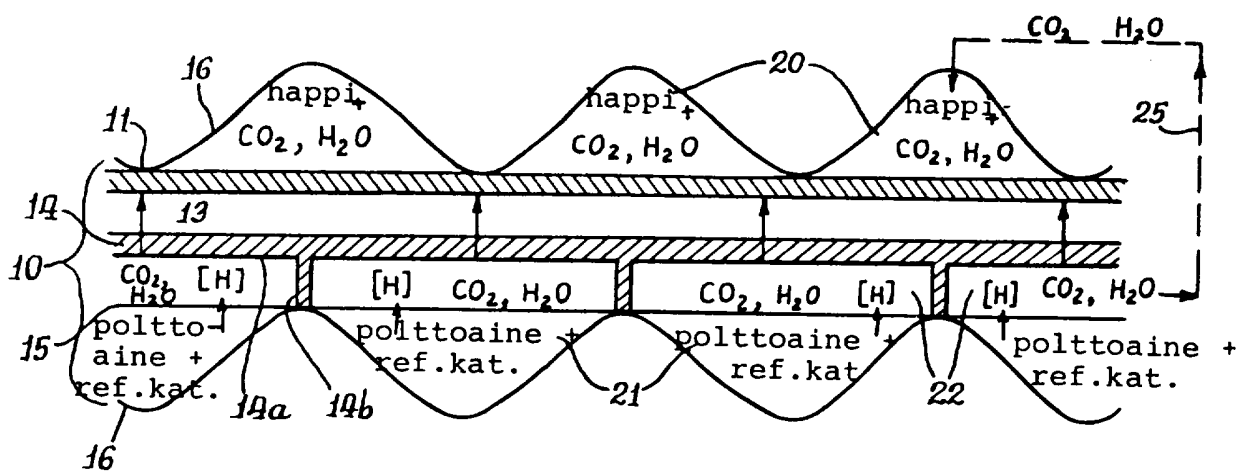


Fig. 2.